

DIALOG(R)File 347:JAPIO  
(c) 1999 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

01274248

ION ACTIVITY MEASURING APPARATUS

PUB. NO.: 58-211648 [JP 58211648 A]

PUBLISHED: December 09, 1983 (19831209)

INVENTOR(s): KITAJIMA MASAO

SESHIMOTO OSAMU

KUBODERA KIKUO

YAMAGUCHI AKIRA

APPLICANT(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD [000520] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 57-094575 [JP 8294575]

FILED: June 02, 1982 (19820602)

INTL CLASS: [3] G01N-027/46; G01N-027/28

JAPIO CLASS: 46.2 (INSTRUMENTATION -- Testing); 14.2 (ORGANIC CHEMISTRY -- High Polymer Molecular Compounds); 28.2 (SANITATION -- Medical)

JAPIO KEYWORD: R042 (CHEMISTRY -- Hydrophilic Plastics); R125 (CHEMISTRY -- Polycarbonate Resins)

JOURNAL: Section: P, Section No. 263, Vol. 08, No. 65, Pg. 56, March 27, 1984 (19840327)

ABSTRACT

PURPOSE: To enable the measuring of multi-item ion activities with one operation by providing at least one independent porous liquid distribution member on each of a plurality of solid electrode couples having different ion selection layers.

CONSTITUTION: A plurality of solid electrode couples 26 having ion selection layers on the outer most layers are retained and housed in a support frame plate 28 with a partition 29 adapted to fasten the electrodes while electrically insulating adjacent ones. A water non-permeating member layer 31 with a hole 3 for feeding liquid to a fixed position on each electrode is provided each on the solid electrode couples and a porous liquid distribution member 32 communicating with different ion selection layers is provided to distribute liquid to the liquid feed hole 31. A porous bridge 38 is provided integral on the porous liquid distribution member 32 or a liquid storage tank 34 to achieve an electric conduction between a liquid to be inspected and a standard liquid spotted on the porous liquid distribution member 32 or the liquid storage tank 34 through permeation.

# Japanese Unexamined Patent Publication # 58(1983)-211648

⑨ 日本国特許庁 (JP)      ⑩ 特許出願公開  
⑪ 公開特許公報 (A)      昭58—211648

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 01 N 27/46  
27/28

識別記号  
厅内整理番号  
7363—2G  
7363—2G

⑬ 公開 昭和58年(1983)12月9日  
発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 26 頁)

## ④ イオン活量測定器具

② 特願 昭57—94575

② 出願 昭57(1982)6月2日

⑦ 発明者 北島昌夫

朝霞市泉水三丁目11番46号富士

写真フィルム株式会社内

⑦ 発明者 濑志本修

朝霞市泉水三丁目11番46号富士

写真フィルム株式会社内

⑦ 発明者 増寺喜久雄

朝霞市泉水三丁目11番46号富士  
写真フィルム株式会社内

⑦ 発明者 山口顕

朝霞市泉水三丁目11番46号富士  
写真フィルム株式会社内

⑦ 出願人 富士写真フィルム株式会社

南足柄市中沼210番地

⑦ 代理人 弁理士 佐々木清隆 外3名

## 明細書

### 1. 発明の名称

イオン活量測定器具

### 2. 特許請求の範囲

(1) 特定イオンに選択性的に応答するイオン選択性を最外層に有する固体電極からなる固体電極対が配設され、前記電極対にそれぞれ被検液および標準液の供給後に浸透により前記両液間の電気的導通を遮断するための多孔性ブリッジが設けられてなるイオン活量測定器具において、前記固体電極対として異なるイオン選択性を有する複数組の固体電極対が配設されており、前記多孔性ブリッジが少なくとも1個であり、かつ前記複数組の固体電極対のそれぞれの一方の側の全電極の少なくとも一部を複数個としてそれぞれ少なくとも1個ずつの独立した多孔性液分配部材が設けられていることを特徴とするイオン活量測定器具。

(2) 前記多孔性液分配部材の前記固体電極に面する側の表面に、前記固体電極のイオン選択性層に整合する部位に少なくとも前記固体電極に等しい

改の液供給孔が設けられた水不浸透性部材層が設けられている特許請求の範囲1に記載のイオン活量測定器具。

(3) 前記多孔性ブリッジが纖維よりなる繊り糸からなり、前記多孔性液分配部材が纖維よりなる多孔質部材からなる特許請求の範囲1または2に記載のイオン活量測定器具。

(4) 前記固体電極対各々が共通の電気絕縁性支持体の上に分割されて相互に電気的に独立した導電性金属層、前記金属の水不溶性塩からなる層およびその上に共通のイオン選択性層が設けられてなる固体イオン選択性層である特許請求の範囲1ないし3に記載のイオン活量測定器具。

(5) 前記多孔性液分配部材が前記複数組の固体電極対のそれぞれの一方の側に1個ずつの独立して設けられた貯液槽の内部に配置されている特許請求の範囲1ないし4に記載のイオン活量測定器具。

(6) 特定イオンに選択性的に応答するイオン選択性層を最外層に有する固体電極からなる固体電極対

特開昭58-211648(2)

が配置され、前記電極対にそれぞれ被検液および標準液の供給後に浸透により前記両液間の電気的導通を達成するための多孔性プリッジを接触または接近させうるよう構成されたイオン活量測定器具において、前記固体電極対として異なるイオン選択層を有する複数組の固体電極対が配置されており、前記複数組の固体電極対のそれぞれの一方の側の全電極の少なくとも一部を複数個の液供給孔が設けられた水不浸透性部材層が設けられていることを特徴とするイオン活量測定器具。

(7) 前記多孔性液分配部材の前記固体電極に面する側の表面に、前記固体電極のイオン選択層に整合する部位に少なくとも前記固体電極に等しい数の液供給孔が設けられた水不浸透性部材層が設けられている特許請求の範囲6に記載のイオン活量測定器具。

(8) 前記多孔性液分配部材が複数よりなる多孔質部材からなる特許請求の範囲6または7に記載のイオン活量測定器具。

(9) 前記固体電極対各々が共通の電気絶縁性支持体の上に分割されて相互に電気的に独立した導電性金属層、前記金属の水不溶性塩からなる層およびその上に共通のイオン選択層が設けられてなる固体イオン選択電極対である特許請求の範囲6ないし8に記載のイオン活量測定器具。

(10) 前記多孔性液分配部材が前記複数組の固体電極対のそれぞれの一方の側に1個ずつの独立して設けられた貯液槽の内部に記載されている特許請求の範囲6ないし9に記載のイオン活量測定器具。

(11) 前記多孔性プリッジが複数よりなる熱り糸からなる特許請求の範囲6ないし10に記載のイオン活量測定器具。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、液中の特定イオン濃度或いはイオン活量を測定するのに有效的な器具に関する。特に生物の体液中の水性液、すなわち血液、血清、りん液、ずい液、尿などのイオン濃度或いはイオン活量（以後、イオン活量とのみ記述する。）をボ

テンシオメトリカルに測定するための固体状イオン選択電極（以下、固体電極と呼ぶこともある。）によりり、且つ同一被検液中の異なるイオン種のイオン活量を1回の操作で同時にまたは順次に測定できるイオン活量測定器具に関する。

従来技術において、溶液中のイオン活量を測定する器具として、管理面、測定の容易性および製造コスト面等の観点からドライタイプのイオン選択電極およびそれを用いた測定法が広く提案されている。棒状または針状イオン選択電極の例として、特開昭48-82897号（米国特許第4115209号に対応）、実公昭40-14472、米国特許第3718569号等に開示のイオン選択電極があげられる。また特開昭48-82897号、特開昭52-142584号、米国特許第4,053,381号および特開昭57-17851号公報等で、支持体上に4機能層構造、3機能層構造または2機能層構造の全体をフィルム状に構成した固体状のイオン選択電極が開示されている。このイオン選択電極は

一般に絶縁性支持体上に金属層、該金属層の金属と同種の金属の水不溶性塩層、水不溶性塩層と共通の陰イオンをもつ水溶性塩を溶解含有する親水性ペインダーマトリックスから成る乾燥させた参照電解質層（3機能層構造では省かれる）、およびイオン選択層を順次積層した構造より成っている。また特開昭48-82897号公報では2機能層構造で導電体をイオン交換物質でコーティングしたイオン選択電極も開示されている。

これらイオン選択電極を用いてイオン活量を測定する器具として、電極を二つ並べた電極対に配置し、これら電極上に電極を連絡するようにして設けられた電気的導通を達成するための毛細管現象プリッジ（以後、単にプリッジと呼ぶ。）とかから成る器具が知られている。この器具を用いた測定方法は被検液およびその標準液をそれぞれ電極面の定位部に点着することでプリッジを介し両液間にイオン流を生じ、電極間に起る示差電位を電位差測定装置にて測定することにより正確に行われる、即ち電極面上に点着された溶液は、電極

特開昭58-211648(3)

面を濡らすと同時に電極面上に設けられたプリッジ内を毛細管現象により拡散して拡がり、やがて両液は薄い連絡界面において相互に接触する。これによつて、電気的導通が達成されて両電極間電位が測定可能となる。ここで、イオン選択性膜をその最外層に有する。このイオン選択性膜は、一般にイオンキャリヤの溶液を含む重合体ペイントないし支持体からなつていて、イオンキャリヤおよびその溶媒を選択することにより各種のイオンに特異性を有する膜を設計することができる。このことは、例えば血液中の  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  等のイオン活量を測定しようとする場合、それぞれ特定イオン選択性膜（但し、 $\text{Cl}^-$  は後述する保護層でもよい。）を有する固体電極を各々別々に用意しなければならないことを意味する。

本発明者らは先に異なるイオン選択性膜を有する固体電極対を数組並べ、これら電極対上に单一のプリッジを設置して一体構造としたイオン活量測定器具を示す。

定器具を提案した（昭和57年5月17日付特許出願、「イオン活量測定器具」）。その発明による1実施例を図示して説明すると、第1図はその平面図、第2図は第1図のI-I線における断面図である。第1図では前述した特定イオンに選択性を示す異なるイオン選択性膜を有する固体電極23, 24および25がそれぞれ二個組の対（A部およびB部）として構成されており固体電極は第2図に示す通り横層構造よりなつている。即ち電気絶縁性支持体1上に導電性金属層2、前記金属層の金属と同種の金属の水不溶塩層3、参照電解質層4（参照電解質層は省略することができる。）およびイオン選択性膜5または保護層6を積層したものである。固体電極23, 24および25は第2図からも明らかなる様に各々独立して電気的に絶縁されている。更にそれぞれ電極間も完全に絶縁されている。各電極対は両端に電気接続端子部13を有し、この電気接続端子部13は固体電極の一部を形成する金属層（図示せず）が露出し、これにプローブを介して電位差測定装置（何れも

図示せず）が接続され電極対間の電位差が測定されるのである。電気接続端子部13を除く全面は電極を構成する機能層が更に積層されているのであるが、特に上記した電気接続端子部13を設けないで全面を同一の横層構造とし、針状のプローブを最外層上より貫いて金属層と接続させて電位を測定することもできる。これら複数の固体電極対上に单一のプリッジ19が各々電極対を連絡するように設けられている。プリッジ19にはそれぞれの電極面の定位位置に被検液および標準液を点着できる点着孔20および22を備え、溶液がこれら点着孔に点着されると、液はその部分の固体電極面を濡らすと共に点着孔内壁よりプリッジ内に浸み込んで拡散する。プリッジ19の端部11は多孔性層が目づめられてプリッジ端縁から液の漏み出しを防いでいる。前記点着孔は固体電極面の定位位置に液を点着可能とすることと、第2図からも推察できるように液滴の役目も兼ね備えている。この様に構成したイオン活量測定器具の各々電極面に被検液および標準液を点着することによって

り、一度に異なる種類のイオンのイオン活量を同時に測定できる多項目イオン活量測定器具が提供できた。この発明により従来の管理、操作面等の手間が大幅に改善できた。即で、このイオン活量測定器具ではシート状のプリッジを用いることにより、電気的導通達成の機能と液の分配、すなわち被検液および標準液を各電極面に均一に誘導分配するよう構成しているため、両液を各々の電極面に短時間に点着しなくてはならない。即ち、複数の点着孔に点着される液は同一条件で拡散し、各電極間に均一な接触界面を生じさせることが必要である。

本発明者らは更に研究を重ねた結果、被検液および標準液をそれぞれ一度だけ点着するだけで複数の電極対の表面に各液が供給できる結果、多項目のイオン活量が1操作で測定できる本発明に達した。即ち本発明は更に操作性および機能面（この点については更に後述する）を向上させたイオン活量測定器具である。

本発明の目的は、被検液および標準液を、複数

特開昭58-211648(4)

組の固体電極対のそれぞれの一方の側の全電極の少なくとも一部を覆うようにして設けられたそれぞれ少なくとも1個ずつの独立した多孔性液分配部材に点着するだけで、異なるイオン選択層を有する複数種の電極面の各々に液が供給されて、多項目のイオン活量を1回の操作で同時にまたは順次測定できるイオン活量測定器具を提供することにある。

本発明の他の目的は、全血等の粘度の高い被検液であつても分配および液絡の形成が確実になされるイオン活量測定器具を提供することにある。

本発明は、

(1) 特定イオンに選択的に応答するイオン選択層を最外層に有する固体電極からなる固体電極対が配置され、前記電極対にそれぞれ被検液および標準液の供給後に浸透により前記両液間の電気的導通を達成するための多孔性プリッジが設けられてゐるイオン活量測定器具において、前記固体電極対として異なるイオン選択層を有する複数組の固体電極対が配置されており、前記

多孔性プリッジが少なくとも1箇であり、かつ前記複数組の固体電極対のそれぞれの一方の側の全電極の少なくとも一部を覆うようにしてそれぞれ少なくとも1個ずつの独立した多孔性液分配部材が設けられていることを特徴とするイオン活量測定器具。

- (2) 前記多孔性液分配部材の前記固体電極に面する側の表面に、前記固体電極のイオン選択層に整合する部位に少なくとも前記固体電極に等しい数の液供給孔が設けられた水不浸透性部材層が設けられている(1)に記載のイオン活量測定器具。
- (3) 前記多孔性プリッジが繊維よりなる糸からなり、前記多孔性液分配部材が繊維よりなる多孔質部材からなる(1)または(2)に記載のイオン活量測定器具。
- (4) 前記固体電極対各々が共通の電気絶縁性支持体の上に分割されて相互に電気的に独立した導電性金属層、前記金属の水不溶性塩からなる層およびその上で共通のイオン選択層が設けられ

る側の表面に、前記固体電極のイオン選択層に整合する部位に少なくとも前記固体電極に等しい数の液供給孔が設けられた水不浸透性部材層が設けられている(6)に記載のイオン活量測定器具。

- (5) 前記多孔性液分配部材が前記複数組の固体電極対のそれぞれの一方の側に1個ずつの独立して設けられた貯液槽の内部に配置されている(1)ないし(4)に記載のイオン活量測定器具。
- (6) 特定イオンに選択的に応答するイオン選択層を最外層に有する固体電極からなる固体電極対が配置され、前記電極対にそれぞれ被検液および標準液の供給後に浸透により前記両液間の電気的導通を達成するための多孔性プリッジを接触または接近させうるよう構成されたイオン活量測定器具において、前記固体電極対として異なるイオン選択層を有する複数組の固体電極対が配置されており、前記複数組の固体電極対のそれぞれの一方の側の全電極の少なくとも一部を覆うようにしてそれぞれ少なくとも1個ずつの独立した多孔性液分配部材が設けられることを特徴とするイオン活量測定器具。
- (7) 前記多孔性液分配部材の前記固体電極に面す
- (8) 前記多孔性液分配部材が繊維よりなる多孔質部材からなる(6)または(7)に記載のイオン活量測定器具。
- (9) 前記固体電極対各々が共通の電気絶縁性支持体の上に分割されて相互に電気的に独立した導電性金属層、前記金属の水不溶性塩からなる層およびその上で共通のイオン選択層が設けられてなる固体イオン選択電極対である(6)ないし(8)に記載のイオン活量測定器具。
- (10) 前記多孔性液分配部材が前記複数組の固体電極対のそれぞれの一方の側に1個ずつの独立して設けられた貯液槽の内部に配置されている(6)ないし(9)に記載のイオン活量測定器具。
- (11) 前記多孔性プリッジが繊維よりなる糸からなる(6)ないし(9)に記載のイオン活量測定器具。

特開昭56-211648(5)

- 更に本発明の好ましい実施態様として、
- 02 前記多孔性液分配部材が前記複数組の固体電極対と前記多孔性プリッジの間に設けられてゐる(i)ないし(ii)に記載のイオン活量測定器具。
- 03 前記貯液槽を有する液滴用部材と、前記貯液槽を被うように設けられる上蓋とが一体成型よりなる(i)ないし(ii)に記載のイオン活量測定器具。
- 04 前記多孔性プリッジが熱融着可能な有機合成ポリマー繊維からなる織り糸である(ii)ないし(iii)に記載のイオン活量測定器具。
- 05 前記有機合成ポリマー繊維がポリアミドである(iv)に記載のイオン活量測定器具。
- 06 前記多孔性液分配部材が親水性の天然繊維または少くとも親水性表面を有する有機ポリマー繊維からなる糸を用いて織られた空隙を有する織物である(i)ないし(iv)に記載のイオン活量測定器具。
- 07 前記多孔性液分配部材が包帯布、ガーゼ、寒冷紗、かや用織物からなる群から選ばれた織物である(vi)に記載のイオン活量測定器具。

08 前記水不浸透性部材層が粘着性接着テープであることを特徴とする(i)ないし(vi)に記載のイオン活量測定器具。

本発明のイオン活量測定器具の特徴は、前述の複数の固体電極対に单一のプリッジを設けた多項目イオン活量測定器具において液（被検液および標準液それぞれ）の分配と電気的導通達成のための液絡（プリッジ）の形成の両機能を毛細管現象を示す多孔性材料1個を共通に用いて達成したのに対し、液の分配とプリッジの形成のための多孔性部材の機能を構成的に分離した点にある。液の分配とプリッジの機能を分離したことにより、全血に代表される分配が困難である等の種々の問題を有していた被検液体を確実に、かつ容易な操作でその中に含まれる特定のイオン成分の活量の測定が可能になつた。また本発明の技術の開発により被検液および標準液それぞれの1回の供給操作により複数種のイオン選択電極の抵抗電位を作動させ測定することが始めて可能になつた。

以下、図面を用いて本発明をさらに詳細に説明

する。

第3図は本発明のイオン活量測定器具の1具体化例を示す斜視概念図である。26は最外層にイオン選択層を有する対構造に構成されたフィルム状固体電極対（固体電極を構成する各層は図示しない。）、27は前記対構造の固体電極対の両端に各々設けられた電気接続端子部、28は前記の固体電極対を複数組（それぞれの電極対はそのイオン選択層が異なる）並べて保持収納する支持枠板で、隣り合う電極対を電気的に絶縁すると共に電極対を等間隔に固定する仕切り部29を備えている。30は前記固体電極対の表面を均一に被うよう貼着された水不浸透性部材層、31は前記水不浸透性部材層に設けられ各々電極面上の定位盤に液を供給可能とし且つ液を留めおく液供給孔、32は異なるイオン選択層を有する電極に対応する領域を連絡し前記液供給孔31に液を分配する本発明に特徴的な部材である多孔性液分配部材で前記複数組の固体電極対と後述の多孔性プリッジとの間に設けられる。33は被検液および標準液

を貯液する複数組の固体電極対のそれぞれ一方の側に1個ずつ独立して設けられた2つの貯液槽34を備えた液滴用部材で前記支持枠板28と共により本器具を屈曲不能に構成する。前記貯液槽34には前記多孔性液分配部材32が内蔵されている。また貯液槽34は図示するような方形に限定されるものではなく、各液供給孔31を連絡し且つ液の分配を阻害しない形状のものであれば何れの形状でもよい。

本発明の1つの態様は、前記2つの多孔性液分配部材32または貯液槽34上で、多孔性液分配部材または貯液槽に点着された被検液及び標準液を反透により連絡して両液間の電気的導通を達成するための多孔性プリッジ38が一体化して設けられたイオン活量測定器具であり、本発明の他の態様は、前記2つの多孔性液分配部材32または貯液槽34に被検液及び標準液をそれぞれ供給後、両液間の電気的導通を達成するための多孔性プリッジ38を接触または接近させるように構成されたイオン活量測定器具である。

特開昭58-211648(6)

更に、本発明による好ましい態様として、前記液溜用部材33上に上蓋を設けたものである。即ち35は前記液溜用部材33の上面全体を被りようよに設けられた上蓋で、各々貯液槽34に液を点着可能とする1組の点着孔36と複数の空気抜き孔37を有している。これら点着孔36および空気抜き孔37は好ましくは下側に配置される液供給孔31上の整合する位置に設けられることが望ましい。上蓋35には更に前記点着孔36間を連絡し両端が熱シールまたは接着剤によるシールにより多孔性が目づめされた有機合成ポリマー繊維よりなる撚り糸状の前述した多孔性のブリッジ38を貼着して設けることができる。第6図に本具体化例の断面図を図示する(各部材との寸法比は図示上正確に記載していない)。

本発明の実施に当つては、各電極膜は共通の支持体上に構成された、実質的に单一の電極であることが望ましい。その具体例は特願昭57-40398号に記載されている。即ち、固体電極対各々が共通の電気絶縁性支持体の上に分割され

て相互に電気的に独立した導電性金属層、前記金属の水不溶性塩からなる層およびその上に共通のイオン選択層が設けられてなる固体イオン選択電極対で、この单一の電極によれば各電極間の距離は從来公知のイオン活量測定器具における独立した2枚の電極を配置した電極対に比べて飛躍的に小さくでき、被検液の分配距離やブリッジや分配のための液量もまた飛躍的に小さくできる利点がある。

以上のように構成されたイオン活量測定器具を用いてイオン活量を測定する方法は、上蓋35に設けられた1組の点着孔36に例えば50μm～60μmの全血と、同量の標準液をそれぞれ点着する。第7図に本発明の器具の拡大図を示すように点着された液Aは液溜用部材33の貯液槽34に内蔵して設けられた多孔性液分配部材32により急激に吸収され貯液槽に貯えられると同時に矢印Bのよう拡散し移送される。多孔性液分配部材32は保液力以上の液を有して電極面26上に液を分配する。處でこの多孔性液分配部材32は

目の荒い素材が好ましい。素材の目が細かいと液供給孔31上に液膜を作ることとなり、液が液供給孔31内に入り込み難い。

また液供給孔31内の空気の存在により液の供給孔内への浸入を難しくしている。この空気を抜くために貯液槽34を被り上蓋35に複数の空気抜き孔37を設けて矢印Bのよう空気を抜いている。このようにして貯液槽34に貯えられた各液は多孔性液分配部材32により各電極に分配供給される。一方点着孔36を遮断するブリッジ(第7図では図示せず。)により液Aはイオン流を生じ各電極対間に閉回路を形成し各々電極対間に示差電位を生じる。これを電位差測定装置(図示せず)によりそれぞれの電極対の電気接続端子部27(第5図で図示する)に接続して、1操作で異なるイオンのイオン活量を同時にまたは順次に測定するのである。なお、液供給孔を通して各電極に供給される液量は10μl～20μlの範囲である。

本発明を実現するための説明的な例を述べる。

固体電極は後述する從来公知の方法により作ることができる。支持枠板28は電気絶縁性を有し、ある程度の硬質と好ましくは加工の容易な材料であれば良く、固体電極を形成する絶縁性支持体層と同様にセルロースアセテート、ポリエチレンテレフタレート、ビスフェノールAのポリカーボネート、ポリステレン等のポリマーからなるシートまたは板、ガラス板、セラミック板、または紙で構成できる。水不透性部材層30は粘着性両面接着テープを用い電極26と液溜用部材33を貼着している。他に接着剤を用いた層として構成することもできる。多孔性液分配部材32はポーラスで空気が抜けて液の移送が容易な親水性の天然繊維または少なくとも親水性表面を有する有機ポリマー繊維からなる糸を用いて織られた空隙を有する織物で、好ましくは包帯布、ガーゼ、合成ポリマー繊維、麻のかや地、寒冷紗、絹更に親水化処理を施したグラスファイバ、石綿等も用いる事ができる。液溜用部材33は貯液槽34を形成するため比較的大きな孔が打抜成型されたポリス

特開昭58-211648(7)

テレン、プラスチック等で、好ましくは炭化チタン微粉末等を混入させて不透明に構成されている（後述する理由による）。上蓋35はポリエチレンテレフタレートフィルム39と、その両面に貼着された粘着性両面接着テープ38との3層構造となり、各層を貫いて1組の点着孔36および複数の空気抜き孔37が設けられている。点着孔36および空気抜き孔37の口径は例えば3μとして設けるが、しかし1組の点着孔36から複数の電極面に供給出来る充分な液量（1つの電極面に10μl～20μl）が供給されるので差に口径を大きく構成してもよい。一方、空気抜き孔37も本例よりも小さく或いは更に多数設けてもよい。

本例では上蓋35上に纖維よりなる燃り糸状プリッジ（以後、単に糸プリッジとする。）が設けられる構成としたが、好ましくは3層構造の上蓋の何れかの中間層間に内設するように設けるのが、点着される液との接触を確実にしてよい。また本発明の一態様は、多孔性プリッジとして有機合成ポリマー纖維よりなる燃り糸で、燃り糸としては

ポリアミド（ナイロン）、網が好ましい。前記上蓋35と液溜用部材33の具体的製造例として第8図に示すように液溜用部材と上蓋を1体の部材40としてモールド形成できる。この部材は表面に1組の点着孔36と複数の空気抜き孔37を有し、また2つの点着孔を連絡するV字溝41を備え、前記V字溝41の底部に燃り糸状のプリッジ38が埋め込まれるよう設けられている。前記モールド部材40の内部には前述したように2つの貯液槽34を有し、前記点着孔36と空気抜き孔37が貯液槽34に連通している。貯液槽34内には前述の通り多孔性液分配部材32が設けられている。好ましくは前記V字溝の底部は多孔性液分配部材に接觸して設けられていることがよい。このように液溜用部材と上蓋および糸プリッジを一体構造に構成することで製造工程が簡略化できる。

また、本明細書では多孔性プリッジに纖維よりなる燃り糸状のプリッジを用いたが、本発明はこれに限定するものではなく従来公知の全ての毛細管プリッジを用いることもできる。例えば、本発明者らによつて既に提案された混抄紙よりなるものも用いることが出来る（特願昭56-112030号）。本明細書中記載の燃り糸状プリッジを用いることは、長み込む液の拡散を1方向に限定でき、しかも点着液量が少なくてすむメリットを有するが、特に重要なことは粘度の高い溶液、例えば全血にも用いることが出来ることである。更にまた本発明のように多孔性液分配部材または貯液槽あるいは点着孔を構成することで外部プリッジが可能となる。即ち上述したような何れかの液溜手段が講じられているので液点着後両液間を連絡するように多孔性プリッジを架けて電気的導通を達成することができる。この場合に用いる多孔性プリッジとしては、例えばコ字型の支持部材に張った纖維よりなる燃り糸または戸紙があげられる。さらに別の例として特願昭57-69933号明細書に開示

されているような多孔性プリッジを有する蓋形の部材が開閉可能にとりつけられているイオン活量測定器具があげられる。また本発明による態様として構成した液溜用部材33表面の上蓋35は必ずしも設けなくてもよい。しかしそのような場合、貯液槽内の液が蒸発し易いことに加えて液が全血のような場合には美観的観点からも好ましいものでない。

本発明を構成する他の態様として多孔性液分配部材で液溜用部材を兼ねたものも考慮できる。即ち第9図に示すように前述した多孔性液分配部材として用いられるような纖維材を用いて貯液槽を形成する枠組46を目づめにより構成して液の拡がりを防いだ部材47を用いることが出来る。目づめは熱融着、ホットメルト型接着剤、硬化性の疎水性インクを用いる印刷等で行なうことができる。また両面テープを用いることによつても同様の目的を達成することができる。

本発明に用いられる固体電極は従来公知の方法、例えば特願昭57-40398号に開示したのと同

様手段により作ることができる。即ち適当な電気絶縁性支持体、例えば高分子物質シートまたはフィルム上に導電性金属薄層を設ける。薄層の形成には真空蒸着法、無電解メツキ法等を用いることが出来る。支持体は一般に約100  $\mu$ m～約500  $\mu$ mの厚さで表面が平滑なものが望ましい。薄層は銀、白金、パラジウム、金、ニッケル、銅、アルミニウム、インジウム等の導電性を有し、空气中で安定なものを用いることができる。この金属薄層の端部に電気接続端子部を設ける場合には、更に積層される層に対しマスキングを行なう。

マスキング手段として、公知のレジストを塗布してマスクする方法、「Research Disclosure」誌 #19445(1980年6月号)に開示されているアルカリで除去できる液状レジストを塗布してマスクする方法、特開昭56-33537号公報に開示されているニッケルまたはクロムの厚さ5  $\mu$ mないし20  $\mu$ mの蒸着薄膜を設けてマスクする方法、パラジウムの厚さ15  $\mu$ mないし15  $\mu$ mの蒸着薄膜またはインジウムの3  $\mu$ mないし20  $\mu$ mの蒸着

化剤は $KCrO_3Cl$ 、 $K_2Cr_2O_7$ 、及び $K_3[Fe(3+)(CN)_6]$ である。酸化剤を組み合わせて用いることもできる。

「Handbook of Chemistry and Physics」、50th Edition The Chemical Rubber Company、1969年発行、第D 109-114頁に、本発明に有用な酸化剤に関して更に詳しく記載されている。

用いる酸化剤の量は生成させるハロゲン化銀層の厚さに依存して可変であるが、好ましくは適用量は0.01～20 g/ $m^2$ である。ハロゲン化銀層として形成させるハロゲン化銀としては塩化銀、臭化銀、沃化銀がある。また電気分解法、更にまた特開昭52-142584号によれば、他の類似が開示されたいる。即ち有用な金属／金属塩(特に $Ag/AgX$ ；Xはハロゲン原子)参照電極要素は、写真フィルムの製造に常用される技法を用いて製造できる。ポリエチレンテレフタレート支持体に細粒塩化銀-ゼラチン乳剤の層を通常の写真フィルム製造技法により塗布し、次いでその塩化

### 特開昭58-211648(8)

薄膜を設けてマスクする方法、被膜形成能を有し乾燥後の被膜耐離性を有する液状レジスト、例えば、フロンマスク③(ポリ塩化ビニルを主成分とする液状レジスト。古藤産業製)等が用いられる。電気接続端子部をマスキングした金属薄層はその残余の部分の表面を必要に応じその金属の水不溶性塩に変えられ、又はその金属の水不溶性塩層を金属薄層の上に設ける。この水不溶性塩は金属が銀の場合代表的には当該金属層の金属のハロゲン化物すなわち、ハロゲン化銀で、例えば当金属層を酸化剤(及び酸化剤にハライドイオンが含まれない場合はハライドイオン)含有組成物で被膜又は処理する。ロール被膜、浸漬、積層又はプラスチック被膜のような慣用方法により、酸化剤を銀へ適用することができる。酸化剤は酸化剤含有酸溶液(たとえば塩酸)のような溶液中に存在させることができる。

有用な酸化剤には、 $KCrO_3Cl$ 、 $K_3[Fe(3+)(CN)_6]$ 、 $KMnO_4$ 、 $K_2Cr_2O_7$ 、 $NH_4VO_3$ 、 $(NH_4)_2[Ce(4+)(NO_3)_6]$ 、および $Fe(3+)_2(OOC-COO)_3$ がある。好ましい酸

銀層を白黒現像液中で室温白光条件下で5分間現像し、この層を充分水洗し乾燥した後、前記の如く塩化銀乳剤でオーバーコートする方法がある。これら何れかの方法でハロゲン化処理された電極膜の上に必要に応じて電位安定化のための参照電解質層が従来公知の方法で設けることが出来る。参照電解質層の形成については、特開昭52-142584号、米国特許第4,214,968号および特開昭57-17852号明細書に開示の技術を用いることが出来る。

イオン選択層は、特定のイオンを選択透過することができる層で、このイオン選択層も、従来公知の方法で設けることができる。例えば、イオンキャリヤーを溶媒に溶解させたものをペインダー浴液中に塗布、乾燥させる。イオンキャリヤー濃度は、一般に0.05 g～1.0 g/ $m^2$ 、イオン選択層の厚さは、約3  $\mu$ m～約12.5  $\mu$ m、好ましくは5  $\mu$ m～50  $\mu$ mである。

本発明に用いられるイオン選択電極は被検液および標準液体がともに水性液体であるので、イオ

特開昭58-211648(9)

ン選択層は水不溶性でなければならない。イオン選択層は水不溶性であれば親水性でも疎水性でもよいが、好ましくは疎水性である。

本発明における固体電極を構成する物質としては、この分野において公知の電極に使用されているものと同じ物質を使用することができる。

イオン選択層として最も典型的なものは、イオンキャリヤー、イオンキャリヤー溶媒および疎水性有機バインダー（または、疎水性有機バインダーからなるマトリクス）から成るものである。イオンキャリヤーとしてはパリノマイシン、環式ポリエーテル、テトララクトン、マクロリドアクチジン、エンニナデイン群、モネンシン類、グラミンジン類、ノナクチン群、テトラフェニルボレート、環式ポリペプチド等がある。

イオンキャリヤー溶媒としてはプロモフエニルフェニルエーテル、3-メトキシフェニルフェニルエーテル、4-メトキシフェニルフェニルエーテル、ジメチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジオクチルフェニルホス

フェート、ビス（2-エチルヘキシル）フタレート、オクチルジフェニルホスフェート、トリトリルホスフェート、ジブチルセバケート等がある。

疎水性有機バインダーとしては薄膜を形成し得る疎水性の天然又は合成高分子、例えば、セルロースエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニルデン、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリカルボネート、塩化ビニル、酢酸ビニルコポリマー等がある。

イオンキャリヤー、イオンキャリヤー溶媒、疎水性有機バインダー、およびそれらからなるイオン選択層は、特開昭52-142584、米国特許第4053381号、同第4171246号、同第4214968号各明細書および「Research Disclosure」誌第文庫161113（1977年9月号）に記載の物質および技術を用いることができる。

イオン選択層の材料として、イオン交換体を使用することもできる。イオン交換体を用いる場合には、イオン交換により、イオン含有浴液中のイ

オン活性変化により生じた電位差応答を測定することになる。

イオン交換体は、カチオン性、アニオン性のいずれであつてもよい。本発明に使用しうる適当なイオン交換体及びこれらを用いるイオン選択層の形成は、特開昭48-82897（特公昭52-47717）に詳述されている。

また、イオン選択層については、測定するイオンが、 $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $HCO_3^-$ の場合には必須なものであるが、測定するイオンが $Ce^{4+}$ であり、電極が金属層として銀からなり、水不溶性金属塗層として塩化銀からなる構成をとる場合には、イオン選択層は不要である。その代りとして、セルロースエステル（例えば、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートブロピオネート、加水分解されたセルロースアセテートブチレート等やそれらの混合エステル）などの特開昭55-89741に記載の物質；特開昭53-72622や同54-1384に記載のラテックス等から形成される層を、被膜イオン透過性の保護

層として設けてもよい。本明細書ではこの被膜イオン透過性の保護層もイオン選択層に含める。

以上のようにして製造された個々の半電極をそれぞれ2個からなる電極対として用いることができる。この2個からなる電極対における電気化学的特性は同一物体である事が重要である。本発明の好ましい一実施態様として、前述した本発明者による特願昭57-40398号で提案された方法により簡単に同一物性の電極対が構成され、しかも特別の絶縁化処理手段を講じる必要のない電極対が構成できる。即ち、当該発明によれば、絶縁性支持体に積層される電極構成層において、好ましくはその最外層形成前に当該層上より金属層を分断するスクラッチ処理を行なう事により電極対を構成するものである。このスクラッチはナイフ等の鋭利な刃物を用いて簡単に行なうことができ、しかも分断された金属層間（電極間）の絶縁は完全に達成でき、更に連続する最外層を被覆することにより所謂外部プリントングによる流下液からも保護された対構造の電極が得られるのであ

特開昭58-211648(10)

る。

このようにして形成された電極を1チップ毎に切断し異なるイオン選択層を有する固体電極を支持枠板に埋め込み、液供給孔が打抜かれた両面テープを貼着し、多孔性液分配部材を内蔵し上蓋と一体形成された液留用部材を1器具毎に貼着して本発明のイオン活量測定器具を製造することが出来る。

本発明は1度の被検液および標準液の点着だけで同時に異なる種類のイオン活量が測定でき、しかも糸プリッジを用いた場合には粘度の高い被検液の測定をも可能としたイオン活量測定器具である。

以下、本発明による実施例を記載する。

実施例 1

厚さ180μmのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムに、厚さ5000Åの銀層を蒸着した遮光蒸着膜を作り、幅28mm、長さ18mmに切断した。このフィルムの中央に深さ70μmの溝をナイフの先端によつて切り込んだ。その両端3mm

づつを塩化ビニル-酢酸ビニル共重体のトルエン-メチルエチルケトン混合溶剤浴液(剝離除去可能な被膜形成性マスク用液状レジスト)を塗布乾燥し、厚さ30μmの保護膜を設けた。このものを塩酸60nmole/l、重クロム酸12nmole/lを含む酸化ハロゲン化処理液中にて、30℃で90秒浸漬処理後、水洗乾燥し固体フィルム状Ag/AgCl電極を作製した。

次に塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体(ユニオングルーパイド社製VYNS)0.9g、メチルトリオクチルアンモニウムクロリド(同仁薬化製カプリコート)1.35g、ジデシルフタレート0.05gをメチルエチルケトン5gに溶解した浴液をつくり、上記の固体フィルム状電極のAgCl層上に塗布乾燥、厚さ25μmの塩素イオン用選択膜層を形成した。

次に両端部に塗布されているマスク層を静かにはぎとり銀蒸着面からなる電気接続端子部を露出させた。このものを巾6mmづつの大きさに切断し、塩素イオン測定用固体フィルム状電極を作製した。

実施例 2

実施例1の塩素イオン用選択膜にかえて、VYNS 0.9g、バリノマイシン33mg、ジオクチルフタレート1.7g、メチルエチルケトン5gを用いてカリウムイオン用のイオン選択層を形成した。膜厚は30μmになるように調整した。他は実施例1と同様にして、カリウムイオン測定用固体フィルム状電極を作製した。

実施例 3

実施例1の塩素イオン用選択膜にかえて、VYNS 0.9g、メチルモネンシン0.4g、ジオクチルセバケート1.8g、メチルエチルケトン5gを塗布液としてナトリウムイオン用のイオン選択層を形成した。膜厚は25μmとなるように調整した。他は実施例1と同様にして、ナトリウムイオン測定用固体フィルム状電極を作製した。

実施例 4

実施例1～3と同様の方法によつてNa<sup>(+)</sup>、K<sup>(+)</sup>及びCl<sup>(-)</sup>イオン用のスクラッチを施した一体型の固体電極膜を作製した。第3図に示すようなタテ

28mm、ヨコ24mmの加熱成型したハイインパクトポリスチレン製支持枠板28の上に幅6mm、長さ28mmに切断した3種類の固体フィルム状電極を配置した。

これとは別に第3図33及び35に示すような、プラスチック枠を作製し両面接着テープにて接着した上蓋を作製した。幅4.5mm、長さ18mmの医療用ガーゼ片を上蓋中の貯液槽34中に挿入し標準用及び被検用の各3個の試料点着孔及び空気抜き孔を均一に横う形で配置した。

次に6個の液供給孔をあらかじめ打ち抜いた両面テープを点着孔、空気抜き孔と位置を合せつつ上蓋の裏面の全面(但し、上蓋の4つのコーナーは除く)に貼り付けた。次に上蓋の表側、中央に、ナイロンのより糸からなるプリッジを張り付け、その両端を加熱したコテで融着、固定した。

次に、上蓋裏面の両面テープの離型紙をはぎとり、上蓋上の固体フィルム状電極に対して第3図に示した状態で配置し、圧着固定した。最後に上蓋の4角の部位で、上蓋と下蓋とを超音波にて熱

特開昭58-211648(11)

溶融接着して  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  および  $\text{Cl}^-$  イオン測定用  
ワンチップ型イオン活性測定器具を完成した。

#### 実施例 5

実施例 4 の方法によつて作製したイオン活性測定器具を用いて、コントロール血清中の  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  に基づく電位測定を行つた。標準液としてはバーサトール (VERSATOL<sup>®</sup>) を用い、被検液としてバーサトール A, 及びバーサトール AA を、実施例 4 の方法により作製したイオン活性測定器具の中央点着孔に各 60  $\mu\text{l}$  をそれぞれ 1 回供給した。オリオン社モデル 901 型イオンアナライザにて、25°C, 2 分後の示差電位を測定した。結果は第 1 表に示した通りであつた。

#### 実施例 6

ヘパリン リチウムを抗凝固剤として採血したウサギの全血 60  $\mu\text{l}$  を被検液として実施例 5 と同様にして中央点着孔に 1 回供給し 2 分後の示差電位を実施例 5 と同様の方法によつて測定した。結果は第 2 表 A の通りであつた。

更にこのウサギ全血を遠心分離して、赤血球を

同様にしてイオン活性測定器具を作製した。

実施例 5 と同様にしてコントロール血清中の  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  イオンについて実施例 5 と同様な結果が得られた。

#### 実施例 8

実施例 5 の医療用ガーゼにかえてラピアエス (ティジン製トリコット) を分配布として用いたはかは実施例 4 と同様にしてイオン活性測定器具を作製した。

実施例 5 と同様にしてコントロール血清中の  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  イオンについて実施例 5 と同様な結果が得られた。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明者等によつて先に提案した多項目のイオンのイオン活性測定器具を示す平面図および第 2 図はその断面図、第 3 図は本発明による 1 具体化を示す斜視概念図および第 4 図はその断面図、第 5 図は本発明の 1 具体化例による測定の様子を説明する拡大図、第 6 図は本発明の 1 様様による部分斜視図、第 7 図は本発明の他の 1 様様

沈降除去して得た血漿を被検液として、実施例 5 と同様にして 1 回点着による測定を実施した。結果は第 2 表 B の通りであつた。

第 1 表

測定 対象イオン	バーサトール A		バーサトール AA	
	測定値 mV	表示値 $\text{mEq/l}$	測定値 mV	表示値 $\text{mEq/l}$
$\text{Na}^+$	- 3.0	126	+ 1.3	151
$\text{K}^+$	+ 10.8	7.3	- 10.2	3.1
$\text{Cl}^-$	+ 2.8	91	- 1.5	108

第 2 表

測定 対象イオン	測定値 ( $\text{mEq/l}$ )	
	A (全血)	B (血漿)
$\text{Na}^+$	145	147
$\text{K}^+$	5.3	5.6
$\text{Cl}^-$	109	107

#### 実施例 7

実施例 5 の医療用ガーゼにかえて、医療用包帯をノニオン界面活性剤 (ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル) で処理した布を分配布 (多孔性液分配部材) として用いたはかは実施例 4 と

による部々斜視図。

- |              |               |
|--------------|---------------|
| 26 … 固体電極    | 27 … 電気接続端子部  |
| 28 … 支持枠板    | 30 … 水不浸透性部材層 |
| 31 … 液供給孔    | 32 … 多孔性液分配部材 |
| 33 … 液蓄留部材   | 34 … 脈管槽      |
| 35 … 上蓋      | 36 … 点着孔      |
| 37 … 空気抜き孔   | 38 … 捩糸状プリッジ  |
| 40 … モールド化部材 | 41 … 部        |
| 46 … 目づめ枠    | 47 … 多孔性液分配部材 |



代理人 弁理士 (8107) 佐々木清隆

(ほか 3 名)



特開昭58-211648(13)

- 1) 明細書第4頁下から3行目、「血液」の後に「血漿」を加入する。
- 2) 同第8頁1行目、「昭和57年5月17日」の前に「特願昭57-82986号」を加入する。
- 3) 同第19頁下から8行目、「第6図」を「第4図」と補正する。
- 4) 同第20頁下から7行目、「第7図」を「第5図」と補正する。
- 5) 同第21頁11行目、「第7図」を「第5図」と補正する。
- 6) 同第21頁下から6行目、「第5図」を「第3図」と補正する。
- 7) 同第22頁下から2行目、「ができる。」の後に「多孔性板分配部材は界面活性剤で処理したもの用いることができる。界面活性剤として好ましいものはノニオン系界面活性剤であり、好ましい処理方法として多孔性液分配部材を界面活性剤水溶液に浸漬後乾燥する方法や分配部材に界面活性剤水溶液をスプレー後乾燥する方法があげられる。」を加入する。
- 8) 同第22頁下から1行目～第23頁1行目、「ポリスチレン、プラスチック等で、」を「ポリスチレン等の前述の絶縁性支持体に用いられるポリマーと同様のポリマーで、」と補正する。
- 9) 同第23頁4行目、「…フィルム」の後に「等の前述の絶縁性支持体に用いられるポリマーと同様のポリマー」を加入する。
- 10) 同第23頁5行目、「テープ38」を「テープ48」と補正する。
- 11) 同第23頁下から2行目、「プリッジとして」の後に「天然繊維または」を加入する。
- 12) 同第23頁下から1行目、「織り糸」を「織維」と補正する。
- 13) 同第24頁1行目、「(ナイロン)」を「(ナイロン)繊維」を補正する。
- 14) 同第24頁3行目、「8図」を「6図」と補正する。
- 15) 同第25頁10行目、「溶液」を「被膜」と補正する。
- 16) 同第26頁10行目、「ものも考慮できる。」

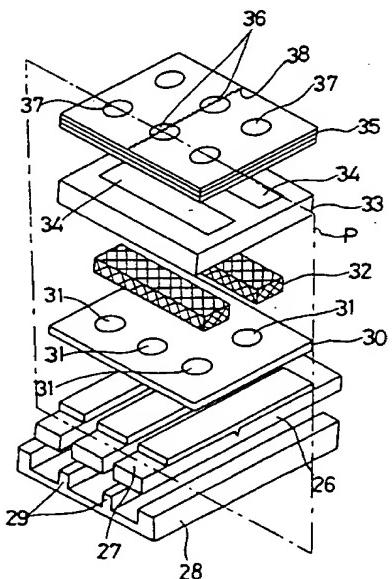
を「ものがある。」と補正する。

- 17) 同第26頁11行目、「第9図」を「第7図」と補正する。
- 18) 同第29頁6行目、「本発明」を削除する。
- 19) 同第40頁下から2行目、「…エーテル」の後に「水浴槽」を加入する。
- (2) 同前記(1)の補正を下記の如く補正する。
- 20) 同第41頁下から4行目、「その」の後に「その平面Pにおける」を加入する。
- 21) 同第42頁8行目、「4.0…モールド化部材」を「4.0…一体の部材」と補正する。

(3) 図面第3回、第4回、第5回と別紙の如く補正する。

以上

第3図

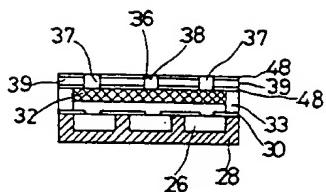


特開昭58-211648(14)

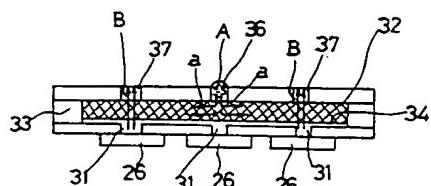
## 手続補正書

昭和58年5月20日

第4図



第5図



### 明細書

#### 1. 発明の名称

イオン活量測定器具

#### 2. 特許請求の範囲

(1) 特定イオンに選択的に応答するイオン選択性層を最外層に有する固体電極からなる固体電極対が配置され、前記電極対にそれぞれ被検液および標準液の供給後に浸透により前記両液間の電気的導通を達成するための多孔性ブリッジが設けられてなるイオン活量測定器具において、前記固体電極対として異なるイオン選択性層を有する複数組の固体電極対が配置されており、前記多孔性ブリッジが少なくとも1個であり、かつ前記複数組の固体電極対のそれぞれの一方の側の全電極の少なくとも一部を覆うようにしてそれぞれ少なくとも1個ずつの独立した多孔性液分配部材が設けられていることを特徴とするイオン活量測定器具。

(2) 前記多孔性液分配部材の前記固体電極に面する側の表面に、前記固体電極のイオン選択性層を最外層に有する固体電極からなる固体電極対

特許庁長官 若杉和夫

(特許審査官)

署印

#### 1. 事件の表示

昭和57年特許第94575号

#### 2. 発明の名称

イオン活量測定器具

#### 3. 補正をする者

事件との関係: 特許出願人

名称 (520) 富士写真フィルム株式会社

#### 4. 代理人

住所 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号 霞が関ビル29階

霞が関ビル内郵便局 秘書箱第49号

栄光特許事務所 電話(581)-9601(代表)

氏名 元理士(8107) 佐々木 清隆(3名)

#### 5. 補正命令の日付 自発

昭和58年5月20日(発送日: 昭和58年5月20日) 1行削除

#### 6. 補正により増加する発明の数 0

#### 7. 補正の対象

(1) 明細書全文

(2) 図面

#### 8. 補正の内容

(1)、(2)別紙の如く補正する。

特許庁  
58.5.20  
二級

数の液供給孔が設けられた水不透性部材層が設けられている特許請求の範囲1に記載のイオン活量測定器具。

(3) 前記多孔性ブリッジが複数よりなる複数部材からなり、前記多孔性液分配部材が複数よりなる多孔質部材からなる特許請求の範囲1または2に記載のイオン活量測定器具。

(4) 前記固体電極対各々が共通の電気絶縁性支持体の上に分割されて相互に電気的に独立した導電性金属層、前記金属の水不透性塩からなる層およびその上に共通のイオン選択性層が設けられてなる固体イオン選択性層である特許請求の範囲1ないし3に記載のイオン活量測定器具。

(5) 前記多孔性液分配部材が前記複数組の固体電極対のそれぞれの一方の側に1個ずつ独立して設けられた貯液槽の内部に配置されている特許請求の範囲1ないし4に記載のイオン活量測定器具。

(6) 特定イオンに選択性的に応答するイオン選択性層を最外層に有する固体電極からなる固体電極対

特開昭58-211648(15)

が配置され、前記電極対にそれぞれ被検液および標準液の供給後に浸透により前記両液間の電気的導通を達成するための多孔性プリッジを接触または接近させうるように構成されたイオン活量測定器具において、前記固体電極対として異なるイオン選択層を有する複数組の固体電極対が配置されており、前記複数組の固体電極対のそれぞれの一方の側の全電極の少なくとも一部を覆うようにしてそれぞれ少なくとも1個ずつの独立した多孔性液分配部材が設けられていることを特徴とするイオン活量測定器具。

(7) 前記多孔性液分配部材の前記固体電極に面する側の表面に、前記固体電極のイオン選択層に整合する部位に少なくとも前記固体電極に等しい数の液供給孔が設けられた水不透性部材層が設けられている特許請求の範囲6に記載のイオン活量測定器具。

(8) 前記多孔性液分配部材が端よりなる多孔質部材からなる特許請求の範囲6または7に記載のイオン活量測定器具。

をボテンシオメトリカルに測定するための固体状イオン選択電極（以下、固体電極と呼ぶこともある。）よりなり、且つ同一被検液中の異なるイオン種のイオン活量を1回の操作で同時にまたは順次に測定できるイオン活量測定器具に関する。

従来技術において、溶液中のイオン活量を測定する器具として、管理面、測定の容易性および製造コスト面等の観点からドライタイプのイオン選択電極およびそれを用いた測定法が広く提案されている。棒状または針状イオン選択電極の例として、特開昭48-82897号（米国特許第4,115,209号に対応）、実公昭40-14472、米国特許第3,718,569号等に開示のイオン選択電極があげられる。また特開昭48-82897号、特開昭52-142584号、米国特許第4,053,381号および特開昭57-17851号公報等で、支持体上に4機能層構造、3機能層構造または2機能層構造の全體をフィルム状に構成した固体状のイオン選択電極が開示されている。このイオン選択電極は一般に被検

(9) 前記固体電極対各々が共通の電気絶縁性支持体の上に分割されて相互に電気的に独立した導電性金属層、前記金属の水不溶性塩からなる層およびその上に共通のイオン選択層が設けられてなる固体イオン選択電極対である特許請求の範囲6ないし8に記載のイオン活量測定器具。

(10) 前記多孔性液分配部材が前記複数組の固体電極対のそれぞれの一方の側に1個ずつの独立して設けられた貯液槽の内部に配置されている特許請求の範囲6ないし9に記載のイオン活量測定器具。

(11) 前記多孔性プリッジが端よりなる端よりなる特許請求の範囲6ないし10に記載のイオン活量測定器具。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、液中の特定イオン濃度或いはイオン活量を測定するのに有効な器具に関する。特に生物の体液中の水性液、すなわち血液、血漿、血清、りんば液、ずい液、尿などのイオン濃度或いはイオン活量（以後、イオン活量とのみ記載する。）

性支持体上に金属層、該金属層の金属と同種の金属の水不溶性塩層、水不溶性塩層と共に陰イオンをもつ水溶性塩を溶解含有する親水性バインダー・マトリックスから成る乾燥させた参照電解質層（3機能層構造では省かれる）、およびイオン選択層を順次積層した構造より成っている。また特開昭48-82897号公報では2機能層構造で導電体をイオン交換物質でコーティングしたイオン選択電極も開示されている。

これらイオン選択電極を用いてイオン活量を測定する器具として、電極を二つ並べた電極対に配置し、これら電極上に電極を連絡するようにして設けられた電気的導通を達成するための毛細管現象プリッジ（以後、単にプリッジと呼ぶ。）とから成る器具が知られている。この器具を用いた測定方法は被検液およびその標準液をそれぞれ電極面の定位置に点着することでプリッジを介し両液間に電気的導通が達成され、電極間に起る電位差を電位差測定装置にて測定することにより正確に行われる。即ち電極面上に点着された溶液は、

電極面を濡らすと同時に電極面上に設けられたプリッジ内を毛細管現象により拡散して拡がり、やがて両液は薄い連絡界面において相互に接触する。これによつて、電気的導通が達成されて両電極間電位が測定可能となる。ここで、イオン選択電極は特定イオンに対して選択的に応答するイオン選択膜をその最外層に有する。このイオン選択膜は、一般にイオンキャリヤ、イオンキャリヤ溶媒、および重合体ペインダーからなつていて、イオンキャリヤおよびその溶媒を選択することにより各種のイオンに選択的に応答する膜である。このことは、例えば血清中の  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$  等のイオン活量を測定しようとする場合、それぞれ特定イオン選択層（但し、 $\text{Cl}^-$  は後述する保護層でもよい。）を有する固体電極を各々別々に用意しなければならないことを意味する。

本発明者らは先に異なるイオン選択層を有する固体電極対を数組並べ、これら電極対上に单一のプリッジを設置したイオン活量測定器具を提案した（特願昭57-82986号）。その発明によ

る実施例を図示して説明すると、第1図はその平面図、第2図は第1図のI-I線における断面図である。第1図では前述した特定イオンに選択性を示す異なるイオン選択膜を有する固体電極23、24および25がそれぞれ二個組の対（A部およびB部）として構成されており固体電極は第2図に示す通り積層構造よりなつてゐる。即ち電気絶縁性支持体1上に導電性金属層2、前記金属層の金属と同種の金属の水不溶塗層3、参照電解質層4（参照電解質層は省略することができる。）およびイオン選択層5または保護層6を積層したものである。固体電極23、24および25は第2図からも明らかな様に各々独立して電気的に絶縁されている。更にそれぞれ電極間も完全に絶縁されている。各電極対は両端に電気接続端子部13を有し、この電気接続端子部13は固体電極の一部を形成する金属層（図示せず）が露出し、これにプローブを介して電位差測定装置（何れも図示せず）が接続され電極対間の電位差が測定されるのである。電気接続端子部13を除く全面は

電極を構成する機能層が更に積層されているのであるが、特に上記した電気接続端子部13を設けないで全面を同一の積層構造とし、針状のプローブを最外層上より貫いて金属層と接触させて電位を測定することもできる。これら複数の固体電極対上に单一のプリッジ19が各々電極対を連絡するように設けられている。プリッジ19にはそれぞれの電極面の定位置に被検液および標準液を点着できる点着孔20および22を備え、溶液がこれら点着孔に点着されると、液はその部分の固体電極面を濡らすと共に点着孔内壁よりプリッジ内に浸み込んで拡散する。プリッジ19の端部11は多孔性層が目詰めされてプリッジ端縁から液の浸み出しを防いでいる。前記点着孔は固体電極面の定位置に液を点着可能とすることと、第2図からも推察できるように液滴の役目も兼ね備えている。この様に構成したイオン活量測定器具の各々電極面に被検液および標準液を点着することにより、一度に異なる種類のイオンのイオン活量を同時に測定できる多項目イオン活量測定器具が提供

できた。この発明により従来の管理、操作面等の手間が大幅に改善された。處で、こゝイオン活量測定器具ではシート状のプリッジを用いることにより、電気的導通達成の機能と液の分配、すなわち被検液および標準液を各電極面に均一に誘導分配するよう構成しているため、両液を各々の電極面に短時間に点着しなくてはならない。即ち、複数の点着孔に点着される液は同一条件で拡散し、各電極間に均一な接触界面を生じさせることが必要である。

本発明者らは更に研究を重ねた結果、被検液および標準液をそれぞれ一度だけ点着するだけで複数の電極対の表面に各液が供給できる結果、多項目のイオン活量が1操作で測定できる本発明に達した。即ち本発明は更に操作性および機能面（この点については更に後述する）を向上させたイオン活量測定器具である。

本発明の目的は、被検液および標準液を、複数組の固体電極対のそれぞれの一方の側の全電極の少なくとも一部を覆うようにして設けられたそれ

特開昭58-211648 (17)

それ少なくとも1個ずつの独立した多孔性液分配部材に点着するだけで、異なるイオン選択層を有する複数種の電極面の各々に液が供給されて、多項目のイオン活量を1回の操作で同時にまたは順次に測定できるイオン活量測定器具を提供することにある。

本発明の他の目的は、全血等の粘度の高い被検液であつても分配および液絡の形成が確実になされるイオン活量測定器具を提供することにある。

本発明は、

(1) 特定イオンに選択的に応答するイオン選択層を最外層に有する固体電極からなる固体電極対が配置され、前記電極対にそれぞれ被検液および標準液の供給後に浸透により前記両液間の電気的導通を形成するための多孔性プリッジが設けられてなるイオン活量測定器具において、前記固体電極対として異なるイオン選択層を有する複数組の固体電極対が配置されており、前記多孔性プリッジが少なくとも1個であり、かつ前記複数組の固体電極対のそれぞれの一方の側

(5) 前記多孔性液分配部材が前記複数組の固体電極対のそれぞれの一方の側に1個ずつの独立して設けられた貯液槽の内部に配置されている(1)ないし(4)に記載のイオン活量測定器具。

(6) 特定イオンに選択的に応答するイオン選択層を最外層に有する固体電極からなる固体電極対が配置され、前記電極対にそれぞれ被検液および標準液の供給後に浸透により前記両液間の電気的導通を形成するための多孔性プリッジを接触または接近させうるように構成されたイオン活量測定器具において、前記固体電極対として異なるイオン選択層を有する複数組の固体電極対が配置されており、前記複数組の固体電極対のそれぞれの一方の側の全電極の少なくとも一部を複数個としてそれぞれ少なくとも1個ずつの独立した多孔性液分配部材が設けられていることを特徴とするイオン活量測定器具。

(7) 前記多孔性液分配部材の前記固体電極に面する側の表面に、前記固体電極のイオン選択層に整合する部位に少なくとも前記固体電極に等し

の全電極の少なくとも一部を複数個としてそれぞれ少なくとも1個ずつの独立した多孔性液分配部材が設けられていることを特徴とするイオン活量測定器具。

- (2) 前記多孔性液分配部材の前記固体電極に面する側の表面に、前記固体電極のイオン選択層に整合する部位に少なくとも前記固体電極に等しい数の液供給孔が設けられた水不浸透性部材層が設けられている(1)に記載のイオン活量測定器具。
- (3) 前記多孔性プリッジが繊維よりなる糸からなり、前記多孔性液分配部材が繊維よりなる多孔質部材からなる(1)または(2)に記載のイオン活量測定器具。
- (4) 前記固体電極対各々が共通の電気絶縁性支持体の上に分割されて相互に電気的に独立した導電性金属層、前記金属の水不溶性塩からなる層およびその上に共通のイオン選択層が設けられてなる固体イオン選択電極対である(1)ないし(3)に記載のイオン活量測定器具。

い数の液供給孔が設けられた水不浸透性部材層が設けられている(6)に記載のイオン活量測定器具。

(8) 前記多孔性液分配部材が繊維よりなる多孔質部材からなる(6)または(7)に記載のイオン活量測定器具。

(9) 前記固体電極対各々が共通の電気絶縁性支持体の上に分割されて相互に電気的に独立した導電性金属層、前記金属の水不溶性塩からなる層およびその上に共通のイオン選択層が設けられてなる固体イオン選択電極対である(6)ないし(8)に記載のイオン活量測定器具。

(10) 前記多孔性液分配部材が前記複数組の固体電極対のそれぞれの一方の側に1個ずつの独立して設けられた貯液槽の内部に配置されている(6)ないし(9)に記載のイオン活量測定器具。

(11) 前記多孔性プリッジが繊維よりなる糸からなる(6)ないし(10)に記載のイオン活量測定器具。

更に本発明の好ましい実施態様として、

(12) 前記多孔性液分配部材が前記複数組の固体電

- 極対と前記多孔性プリッジの間に設けられていない(1)ないし(1)に記載のイオン活量測定器具。
- 03 前記貯液槽を有する液滴用部材と、前記貯液槽を被うように設けられる上蓋とが一体成型よりなる(1)ないし(1)に記載のイオン活量測定器具。
- 04 前記多孔性プリッジが熱融着可能な有機合成ポリマー繊維からなる撚り糸である(1)ないし(1)に記載のイオン活量測定器具。
- 05 前記有機合成ポリマー繊維がポリアミドである(1)に記載のイオン活量測定器具。
- 06 前記多孔性液分配部材が親水性の天然繊維または少なくとも親水性表面を有する有機ポリマー繊維からなる糸を用いて織られた空隙を有する織物である(1)ないし(1)に記載のイオン活量測定器具。
- 07 前記多孔性液分配部材が包帯布、ガーゼ、寒冷紗、かや用織物からなる群から選ばれた織物である(1)に記載のイオン活量測定器具。
- 08 前記水不浸透性部材層が粘着性接着テープであることを特徴とする(1)ないし(1)に記載のイオ

## ン活量測定器具。

本発明のイオン活量測定器具の特徴は、前述の複数の固体電極対に单一のプリッジを設けた多項目イオン活量測定器具において液(被検液および標準液それぞれ)の分配と電気的導通達成のための液絡(プリッジ)の形成の両機能を毛細管現象を示す多孔性材料1個を共通に用いて達成したのに対し、液の分配とプリッジの形成のための多孔性部材の機能を構成的に分離した点にある。液の分配とプリッジの機能を分離したことにより、全血に代表される分配が困難である等の種々の問題を有していた被検液体を確実に、かつ容易な操作でその中に含まれる特定のイオン成分の活量の測定が可能になった。また本発明の技術の開発により被検液および標準液を、それの1回の供給操作により複数種のイオン選択電極の電極電位を測定することが始めて可能になった。

以下、図面を用いて本発明をさらに詳細に説明する。

第3図は本発明のイオン活量測定器具の1具体

例を示す斜視概念図である。26は最外層にイオン選択層を有する対構造に構成されたフィルム状固体電極対(固体電極を構成する各層は図示しない)、27は前記対構造の固体電極対の両端に各々設けられた電気接続端子部、28は前記の固体電極対を複数組(それぞれの電極対はそのイオン選択層が異なる)並べて保持収納する支持枠板で、隣り合う電極対を電気的に絶縁すると共に電極対を固定する仕切り部29を備えている。30は前記固体電極対の表面を均一に被うように貼着された水不浸透性部材層、31は前記水不浸透性部材層に設けられ各々電極面上の定位位置に液を供給可能とし且つ液を留めおく液供給孔、32は異なるイオン選択層を有する電極に対応する領域を連絡し前記液供給孔31に液を分配する本発明に特徴的な部材である多孔性液分配部材で前記複数組の固体電極対と後述の多孔性プリッジとの間に設けられる。33は被検液および標準液を貯液する複数組の固体電極対のそれぞれ一方の側に1個ずつ独立して設けられた2つの貯液槽34を備え

た液滴用部材で前記支持枠板28により本器具を屈曲不能に構成する。前記貯液槽34には前記多孔性液分配部材32が内蔵されている。また貯液槽34は図示するような方形に限定されるものでなく、各該供給孔31を連絡し且つ液の分配を阻害しない形状のものであれば何れの形状でもよい。

本発明の1つの態様は、前記2つの多孔性液分配部材32または貯液槽34上で、多孔性液分配部材または貯液槽に点着された被検液及び標準液を長透により連絡して両液間の電気的導通を達成するための多孔性プリッジ38が一体化して設けられたイオン活量測定器具であり、本発明の他の態様は、前記2つの多孔性液分配部材32または貯液槽34に被検液及び標準液をそれぞれ供給後、両液間の電気的導通を達成するための多孔性プリッジ38を接触または接近させるように構成されたイオン活量測定器具である。

更に、本発明による好ましい態様として、前記液滴用部材33上に上蓋を設けたものである。即

特開昭58-211648(19)

ち上蓋35は前記液槽用部材33の上面全体を被るよう設けられた上蓋で、各々貯液槽34に液を点着可能とする1組の点着孔36と複数の空気抜き孔37を有している。これら点着孔36および空気抜き孔37は好ましくは下側に配置される液供給孔31上の整合する位置に設けられることが望ましい。上蓋35には更に前記点着孔36間を連絡し両端が熱シールまたは接着剤によるシールにより多孔性が目づめされた有機合成ポリマー繊維よりなる摺り糸状の前述した多孔性のプリッジ38を貼着して設けることができる。第4図に本具体化例の断面図を図示する(各部材との寸法比は図示上正確に記載していない)。

本発明の実施に当つては、各電極層は共通の支持体上に構成された、実質的に单一の電極であることが望ましい。その具体例は特願昭57-40398号に記載されている。即ち、固体電極対各々が共通の電気絶縁性支持体の上に分割されて相互に電気的に独立した導電性金属層、前記金属の水不溶性塩からなる層およびその上に共通の

イオン選択層が設けられてなる固体イオン選択電極対で、この單一の電極によれば各電極間の距離は従来公知のイオン活量測定器具における独立した2枚の電極を配置した電極対に比べて飛躍的に小さくでき、被検液の分配距離やプリッジや分配の為の液量もまた飛躍的に小さくできる利点がある。

以上のように構成されたイオン活量測定器具を用いてイオン活量を測定する方法は、上蓋35に設けられた1組の点着孔36に例えれば50μl~60μlの全血と、同量の標準液をそれぞれ点着する。第5図に本発明の器具の拡大図を示すように点着された液Aは液槽用部材33の貯液槽34に内蔵して設けられた多孔性液分配部材32により急激に吸収され貯液槽に貯えられると同時に矢印Bのように拡散し移送される。多孔性液分配部材32は保液力以上の液を有して電極面26上に液を分配する。処でこの多孔性液分配部材32は目の荒い素材が好ましい。素材の目が細かいと液供給孔31上に液膜を作ることとなり、液が液供

給孔31内に入り込み難い。

また液供給孔31内の空気の存在により液の供給孔内への浸入を離しくしている。この空気を抜くために貯液槽34を被る上蓋35に複数の空気抜き孔37を設けて矢印Bのように空気を抜いている。このようにして貯液槽34に貯えられた各液は多孔性液分配部材32により各電極に分配供給される。一方点着孔36を連絡するプリッジ(第5図では図示せず。)により液Aは拡散し、対向側から拡散してきた液と接触して電気的導通を達成し各電極対間に閉回路を形成し各々の電極対間に電位差を生じる。これを電位差測定装置(図示せず)によりそれぞれの電極対の電気接続端子部27(第3図で図示する)に接続して、1操作で異なるイオンのイオン活量を同時にまたは順次に測定するのである。なお、液供給孔を通して各電極に供給される液量は10μl~20μlの範囲である。

本発明を実施するための説明的な例を述べる。固体電極は後述する従来公知の方法により作る

ことができる。支持枠板28は電気絶縁性を有し、ある程度の硬質と好ましくは加工の容易な材料であれば良く、固体電極を形成する絶縁性支持体層と同様にセルロースアセテート、ポリエチレンテレフタレート、ビスフェノールAのポリカーボネート、ポリスチレン等のポリマーからなるシートまたは板、ガラス板、セラミック板、または紙で構成できる。水不浸透性部材層30は粘着性両面接着テープを用い電極26と液槽用部材33を貼着している。他に接着剤を用いた層として構成することもできる。多孔性液分配部材32はポーラスで空気が抜けて液の移送が容易な親水性の天然繊維または少なくとも親水性表面を有する有機ポリマー繊維からなる糸を用いて織られた空隙を有する織物で、好ましくは包帯布、ガーゼ、合成ポリマー繊維、麻のかや地、寒冷紗、帆、更に親水化処理を施したグラスファイバ、石綿等も用いる事ができる。多孔性液分配部材は界面活性剤で処理したものを用いることができる。界面活性剤として好ましいものはノニオラン系界面活性剤であり、

好ましい処理方法として多孔性液分配部材を界面活性剤水溶液に浸漬後乾燥する方法や分配部材に界面活性剤水溶液をスプレイ後乾燥する方法があげられる。液溜用部材33は貯液槽34を形成するため比較的大きな孔が打抜成型されたポリスチレン等の前述の絶縁性支持体に用いられるポリマーと同様のポリマーで、好ましくは酸化チタン微粉末等を混入させて不透明に構成されている（該述する理由による）。上蓋35はポリエチレンテレフタレートフィルム39等の前述の絶縁性支持体に用いられるポリマーと同様のポリマーと、その両面に貼着された粘着性両面接着テープ48との3層構造よりなり、各層を貫いて1組の点着孔36および複数の空気抜き孔37が設けられている。点着孔36および空気抜き孔37の口径は例えば3mmとして設けるが、しかし1組の点着孔36から複数の電極面に供給出来る充分な液量（1つの電極面に10μl～20μl）が供給されるように更に口径を大きく構成してもよい。一方、空気抜き孔37も本例よりも小さく或いは更に多

数設けてもよい。

本例では上蓋35上に纖維よりなる撚り糸状プリッジ（以後、単に糸プリッジとする。）が設けられる構成としたが、3層構造の上蓋の何れかの中間層間に内蔵するように設けることもできる。また本発明の一態様は、多孔性プリッジとして天然纖維または有機合成ポリマー纖維よりなる纖維としてはポリアミド（ナイロン）纖維、綿が好ましい。前記上蓋35と液溜用部材33の具体的製造例として第6図に示すように液溜用部材と上蓋を1体の部材40としてモールド形成されたものがある。この部材は表面に1組の点着孔36と複数の空気抜き孔37を有し、また2つの点着孔を連絡するV字溝41を備え、前記V字溝41の上、内部、または底部に撚り糸状のプリッジ38が埋め込まれるように設けられている。前記モールド部材40の内部には前述したように2つの貯液槽34を有し、前記点着孔36と空気抜き孔37が貯液槽34に連通している。貯液槽34内には前述の通り多孔性液分配部材32が設けられている。

このように液溜用部材と上蓋および糸プリッジを一体構造に構成することで製造工程が簡略化できる。

また、本明細書では多孔性プリッジに纖維よりなる撚り糸状のプリッジを用いたが、本発明はこれに限定するものでなく従来公知の全ての毛細管プリッジを用いることもできる。例えば、本発明者らによつて既に提案された混抄紙よりなるものも用いることが出来る（特願昭56-112030号）。本明細書中記載の撚り糸状プリッジを用いることは、浸み込む液の拡散を1方向に限定でき、しかも点着液量が少なくてすむメリットを有するが、特に重要なことは粘度の高い被検液、例えば全血にも用いることが出来ることである。更に多孔性液分配部材または貯液槽成いは点着孔を構成することで外部プリッジが可能となる。即ち上述したような何れかの液溜手段が構じられているので液点着後両液間を連絡するよう多孔性プリッジを架けて電気的導通を達成することができる。この場合に用いる多孔性プリッジとしては、例えばコ

字型の支持部材に張った纖維よりなる撚り糸または戸紙があげられる。さらに別の例として特願昭57-69933号明細書に開示されているような多孔性プリッジを有する蓋形の部材が開閉可能にとりつけられているイオン活量測定器具があげられる。液溜用部材33表面の上蓋35は必ずしも設けなくてもよい。しかしそのような場合、貯液槽内の液が蒸発し易いことに加えて液が全血のような場合には美観的観点からも好ましいものでない。

本発明を構成する他の態様として多孔性液分配部材で液溜用部材を兼ねたものがある。即ち第7図に示すように前述した多孔性液分配部材として用いられるような纖維材を用いて貯液槽49を形成する枠組46を目指めにより構成して液の拡がりを防いだ部材47を用いることが出来る。目標めは熱融着、ホットメルト接着剤、硬化性の防水性インクを用いる印刷等で行なうことができる。また両面テープを用いることによつても同様の目的を達成することができる。

特開昭58-211648(21)

本発明に用いられる固体電極は従来公知の方法、例えば特願昭57-40398号に開示したのと同様手段により作ることができる。即ち適当な電気絶縁性支持体、例えば高分子物質シートまたはフィルム上に導電性金属薄層を設ける。薄層の形成には真空蒸着法、無電解メッキ法等を用いることが出来る。支持体は一般に約100μm～約500μmの厚さで表面が平滑なものが望ましい。薄層は銀、白金、パラジウム、金、ニッケル、銅、アルミニウム、インジウム等の導電性を有し、空気中で安定なものを用いることができる。この金属薄層の端部に電気接続端子部を設ける場合には、更に積層される層に対しマスキングを行なう。

マスキング手段として、公知のレジストを塗布してマスクする方法、「Research Disclosure」誌#19445(1980年6月号)に開示されているアルカリで除去できる液状レジストを塗布してマスクする方法、特開昭56-33537号公報に開示されているニッケルまたはクロムの厚さ5nmないし20nmの蒸着薄膜を設けてマスク

する方法、パラジウムの厚さ1.5nmないし15nmの蒸着薄膜またはインジウムの3nmないし20nmの蒸着薄膜を設けてマスクする方法、被膜形成能を有し乾燥後の被膜剥離性を有する液状レジスト、例えば、フロンマスク®(ポリ塩化ビニルを主成分とする液状レジスト。古賀産業製)等が用いられる。電気接続端子部をマスキングした金属薄層はその残余の部分の表面を必要に応じてその金属の水不溶性塩に変えられ、又はその金属の水不溶性塩層を金属薄層の上に設ける。この水不溶性塩は金属が銀の場合代表的には当該金属の金属のハロゲン化物すなわち、ハロゲン化銀で、例えば当金属層を酸化剤(及び酸化剤にヘライドイオンが含まれない場合はヘライドイオン)含有組成物で被覆又は処理する。ロール被覆、浸漬、積層又はブラッシング被覆のような慣用方法により、酸化剤を銀へ適用することができる。酸化剤は酸化剤含有酸溶液(たとえば塩酸)のような溶液中に存在させることができる。

有用な酸化剤には、 $KCrO_3 \cdot CrCl_3$ 、 $K_3[Fe(3+)(CN)_6]$ 、

$KMnO_4$ 、 $K_2Cr_2O_7$ 、 $NH_4VO_3$ 、 $(NH_4)_2[Ce(4+)(NO_3)_6]$ および $Fe(3+)_2(OOC-COO)_3$ がある。好ましい酸化剤は $KCrO_3 \cdot CrCl_3$ 、 $K_2Cr_2O_7$ 及び $K_3[Fe(3+)(CN)_6]$ である。酸化剤を組み合わせて用いることもできる。

「Handbook of Chemistry and Physics」、50th Edition The Chemical Rubber Company、1969年発行、第D109-114頁に、有用な酸化剤に関して更に詳しく記載されている。

用いる酸化剤の量は生成させるハロゲン化銀層の厚さに依存して可変であるが、好ましくは適用量は $0.0\cdot1\sim2.0\text{g}/\text{cm}^2$ である。ハロゲン化銀層として形成させるハロゲン化銀としては塩化銀、臭化銀、沃化銀がある。また電気分解法、更にまた特開昭52-142584号によれば、他の類似が開示されている。即ち有用な金属/金属塩(特に $Ag/AgX$ ; Xはハロゲン原子)参照電極要素は、写真フィルムの製造に常用される技法を用いて製造できる。ポリエチレンテレフタレート支持体に細粒塩化銀-ゼラチン乳剤の層を通常の

写真フィルム製造技法により塗布し、次いでその塩化銀層を白黒現像液中で室温白光条件下で5分間現像し、この層を充分水洗し乾燥した後、前記の如く塩化銀乳剤でオーバーコートする方法がある。これら何れかの方法でハロゲン化処理された電極層の上に必要に応じて電位安定化のための参照電解質層が従来公知の方法で設けることが出来る。参照電解質層の形成については、特開昭52-142584号、米国特許第4,214,968号および特開昭57-17852号明細書に開示の技術を用いることが出来る。

イオン選択性層は、特定のイオンを選択性透過することができる層で、このイオン選択性層も、従来公知の方法で設けることができる。例えば、イオンキャリヤーをイオンキャリヤー溶液に溶解させたものをバインダーと共に水不溶塩層または参照電解質層の上に塗布、乾燥させる。イオンキャリヤー濃度は、一般に $0.0\cdot5\text{g}\sim1.0\text{g}/\text{cm}^2$ 、イオン選択性層の厚さは、約 $3\mu\text{m}$ ～約 $1.25\mu\text{m}$ 、好ましくは $5\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ である。

特開昭58-211648 (2)

本発明に用いられるイオン選択層は、被検液および標準液体がともに水性液体であるので、水不溶性でなければならない。イオン選択層は水溶性であれば親水性でも疎水性でもよいが、好ましくは疎水性である。

本発明における固体電極を構成する物質としては、この分野において公知の電極に使用されているものと同じ物質を使用することができる。

イオン選択層として最も典型的なものは、イオンキャリヤー、イオンキャリヤー溶液および疎水性有機バインダー（または、疎水性有機バインダーからなるマトリクス）から成るものである。イオンキャリヤーとしてはパリノマイシン、環式ポリエーテル、テトララクトン、マクロリドアクトン、エンニナチエン群、モネンシン類、グラミシジン類、ノナクチン群、テトラフェニルボレート、環式ポリペプチド等がある。

イオンキャリヤー溶液としてはプロモフェニルエニルエーテル、3-メトキシフェニルエニルエーテル、4-メトキシフェニルエニルエー

テル、ジメチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジオクチルフェニルホスフエート、ピス（2-エチルヘキシル）フタレート、オクチルジフェニルホスフエート、トリトリルホスフエート、ジブチルセバケート等がある。

疎水性有機バインダーとしては薄膜を形成し得る疎水性の天然又は合成高分子、例えば、セルロースエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニルデン、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリカルボネート、塩化ビニル、酢酸ビニルコポリマー等がある。

イオンキャリヤー、イオンキャリヤー溶液、疎水性有機バインダー、およびそれらからなるイオン選択層は、特開昭52-142584、米国特許第4,053,381号、同第4,171,246号、同第4,214,968号各明細書および「Research Disclosure」誌報文616113（1977年9月号）に記載の物質および技術を用いることができる。

イオン選択層の材料として、イオン交換体を使

用することもできる。イオン交換体を用いる場合には、イオン交換により、イオン含有溶液中のイオン活性変化により生じた電位差応答を測定することになる。

イオン交換体は、カチオン性、アニオン性のいずれであつてもよい。本発明に使用しうる適当なイオン交換体及びこれらを用いるイオン選択層の形成は、特開昭48-82897（毎公昭52-47717）に詳述されている。

また、イオン選択層については、測定するイオンが、 $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $HCO_3^-$  の場合には必須なものであるが、測定するイオンが $C_6H_5^-$  であり、電極が金属層として銀からなり、水不溶性金属塗層として塩化銀からなる構成をとる場合には、イオン選択層は不要である。その代りとして、セルロースエステル（例えば、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、加水分解されたセルロースアセテートブチレート等やそれらの混合エステル）などの特開昭55-89741に記載の物質；特開昭53-

72622や同54-1384に記載のラテックス等から形成される層を、被検イオン透過性の保護層として設けてもよい。本明細書ではこの被検イオン透過性の保護層もイオン選択層に含める。

以上のようにして製造された個々の単電極をそれぞれ2個からなる電極対として用いることができる。この2個からなる電極対における電気化学的特性は同一である事が重要である。本発明の好ましい一実施態様として、前述した本発明者による特願昭57-40398号で提案された方法により簡単に同一物性の電極対が構成され、しかも特別の絶縁化処理手段を講じる必要のない電極対が構成できる。即ち、当該発明によれば、絶縁性支持体に積層される電極構成層において、好ましくはその最外層形成前に当該層上より金属層を分断するスクラッチ処理を行なう事により電極対を構成するものである。このスクラッチはナイフ等の鋭利な刃物を用いて簡単に行なうことができ、しかも分断された金属層間（電極間）の絶縁は完全に達成でき、更に遮断する最外層を被覆するこ

とにより所謂外部ブリッジングによる漏下液からも保護された対構造の電極が得られるのである。

このようにして形成された電極を1チップ毎に裁断し異なるイオン選択層を有する固体電極を支持枠板に埋め込み、液供給孔が打抜かれた両面テープを貼着し、多孔性液分配部材を内蔵し上蓋と一緒に形成された液槽用部材を1器具毎に貼着して本発明のイオン活量測定器具を製造することが出来る。

本発明は1度の被検液および標準液の点着だけで同時に異なる種類のイオン活量が測定でき、しかも糸ブリッジを用いた場合には粘度の高い被検液の測定をも可能としたイオン活量測定器具である。

以下、本発明による実施例を記載する。

#### 実施例 1

厚さ $180\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムに、厚さ $5000\text{\AA}$ の銀層を蒸着した連続蒸着膜を作り、幅 $28\text{mm}$ 、長さ $1.8\text{m}$ に切断した。このフィルムの中央に深さ $70\mu\text{m}$ の

溝をナイフの先端によつて切り込んだ。その両端 $3\text{mm}$ づつを塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体のトルエン-メチルエチルケトン混合溶剤浴液(剥離除去可能な被膜形成性マスク用液状レジスト)を塗布乾燥し、厚さ $30\mu\text{m}$ の保護膜を設けた。このものを塩酸 $6.0\text{ mmole/l}$ 、重クロム酸 $1.2\text{ mmole/l}$ を含む酸化ヘロゲン化処理液中にて、 $30^\circ\text{C}$ で $90$ 秒浸漬処理後、水洗乾燥し固体フィルム状 $\text{Ag}/\text{AgCl}$ 電極を作製した。

次に塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体(ユニオングルーバイド社製VYNS) $0.9\text{ g}$ 、メチルトリオクチルアンモニウムクロリド(同仁薬化製カプリコート) $1.35\text{ g}$ 、ジドデシルフタレート $0.05\text{ g}$ をメチルエチルケトン $5\text{ g}$ に溶解した浴液をつくり、上記の固体フィルム状電極の $\text{AgCl}$ 層上に塗布乾燥、厚さ $25\mu\text{m}$ の塩素イオン用選択膜層を形成した。

次に両端部に塗布されているマスク層を静かにはぎとり銀蒸着面からなる電気接続端子部を露出させた。このものを巾 $6\text{mm}$ づつの大きさに切断し、

塩素イオン測定用固体フィルム状電極を作製した。  
実施例 2

実施例1の塩素イオン用選択膜にかえて、VYNS $0.9\text{ g}$ 、バリノマイシン $3.3\text{ g}$ 、ジオクチルフタレート $1.7\text{ g}$ 、メチルエチルケトン $5\text{ g}$ を用いてカリウムイオン用のイオン選択層を形成した。膜厚は $30\mu\text{m}$ になるよう調整した。他は実施例1と同様にして、カリウムイオン測定用固体フィルム状電極を作製した。

#### 実施例 3

実施例1の塩素イオン用選択膜にかえて、VYNS $0.9\text{ g}$ 、メチルモネンシン $0.4\text{ g}$ 、ジオクチルセバケート $1.8\text{ g}$ 、メチルエチルケトン $5\text{ g}$ を塗布液としてナトリウムイオン用のイオン選択層を形成した。膜厚は $25\mu\text{m}$ となるよう調整した。他は実施例1と同様にして、ナトリウムイオン測定用固体フィルム状電極を作製した。

#### 実施例 4

実施例1～3と同様の方法によつて $\text{Na}^{+}$ 、 $\text{K}^{+}$ 及び $\text{Cl}^{-}$ イオン用のスクラッチを施した一体型

の固体電極膜を作製した。第3図に示すようなタテ $2.8\text{mm}$ 、ヨコ $2.4\text{mm}$ の加熱成型したハイインパクトポリスチレン製支持枠板 $2.8$ の上に幅 $6\text{mm}$ 、長さ $2.8\text{mm}$ に切断した3種類の固体フィルム状電極を配置した。

これとは別に第3図に示すように1組の点着孔 $3.6$ と2組の空気抜き孔 $3.7$ を有するプラスチック板 $3.5$ と2つの貯液槽 $3.4$ を有するプラスチック枠 $3.3$ を作り、両面接着テープにて両者を接着して上蓋を作製した。次いで、幅 $4.5\text{mm}$ 、長さ $1.8\text{mm}$ の医療用ガーゼ片 $3.2$ を2枚を多孔性液分配部材として用い、上記上蓋の各貯液槽 $3.4$ 中に挿入し、プラスチック板 $3.5$ に設けられた各点着孔及び空気抜き孔を下側から均一に複数形で配置した。なお、プラスチック板 $3.3$ に設けられた孔の中1組の孔 $3.6$ は標準液点着孔と被検液点着孔をなし、他の2組の孔 $3.7$ は空気抜き孔をなしている。

次に、6個の液供給孔をあらかじめ打ち抜いた両面接着テープよりなる水不透性部材 $3.0$ を、

特開昭58-211648(24)

はバーサトル(VERSATOL<sup>®</sup>)を用い、被検液としてバーサトルA、及びバーサトルAAを、実施例4の方法により作製したイオン活量測定器具の中央点着孔に各60μlをそれぞれ1回供給した。オリオン社モデル901型イオンアナライザにて、25℃、2分後の示差電位を測定した。結果は第1表に示した通りであつた。

実施例6

ヘパリンリチウムを抗凝固剤として採血したウサギの全血60μlを被検液として実施例5と同様にして中央点着孔に1回供給し2分後の示差電位を実施例5と同様の方法によつて測定した。

結果は第2表Aの通りであつた。

更にこのウサギ全血を遠心分離して、赤血球を沈降除去して得た血漿を被検液として、実施例5と同様にして1回点着による測定を実施した。結果は第2表Bの通りであつた。

第1表

測定 対象イオン	バーサトルA		バーサトルAA	
	測定値mV	表示値mEq/l	測定値mV	表示値mEq/l
Na <sup>+</sup>	-3.0	126	+1.3	151
K <sup>+</sup>	+10.8	7.3	-10.2	3.1
Cl <sup>-</sup>	+2.8	9.1	-1.5	10.8

第2表

測定 対象イオン	測定値(mEq/l)	
	A(全血)	B(血漿)
Na <sup>+</sup>	145	147
K <sup>+</sup>	5.3	5.6
Cl <sup>-</sup>	109	107

実施例7

実施例4の医療用ガーゼにかえて、医療用包帯をノニオナ界面活性剤(ポリオキシエチレンノンルフエニルエーテル水溶液)で処理した布を分配布(多孔性液分配部材)として用いたはかは実施例4と同様にしてイオン活量測定器具を作製した。

実施例5と同様にしてコントロール血清中のNa<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>イオンについて実施例5と同様な結果が得られた。

実施例8

実施例4の医療用ガーゼにかえてラビアエス(ティジン製トリコット)を分配布として用いたはかは実施例4と同様にしてイオン活量測定器具を作製した。

実施例5と同様にしてコントロール血清中のNa<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>イオンについて実施例5と同様な結果が得られた。

4. 図面の簡単な説明

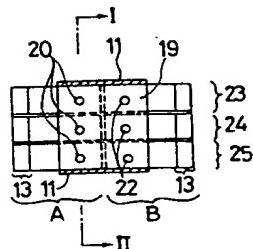
第1図は本発明者等によつて先に提案した多項目のイオンのイオン活量測定器具を示す平面図および第2図はその断面図、第3図は本発明による1具体化を示す斜視概念図および第4図はその平面Pにおける断面図、第5図は本発明の1具体化例による測定の様子を説明する拡大図、第6図は本発明の1態様による部分斜視図、第7図は本発明の他の1態様による部分斜視図。

特開昭58-211648(25)

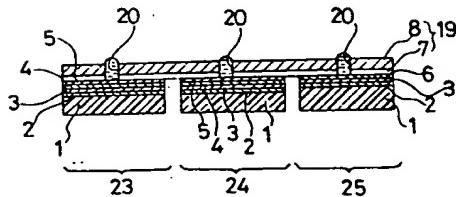
- |           |              |
|-----------|--------------|
| 2 6…固体電極  | 2 7…電気接続端子部  |
| 2 8…支持枠板  | 3 0…水不浸透性部材層 |
| 3 1…液供給孔  | 3 2…多孔性液分配部材 |
| 3 3…液溜用部材 | 3 4…貯液槽      |
| 3 5…上蓋    | 3 6…点着孔      |
| 3 7…空気抜き孔 | 3 8…捻糸状プリッジ  |
| 4 0…一体の部材 | 4 1…導        |
| 4 6…目づめ栓  | 4 7…多孔性液分配部材 |

代理人 弁理士(8107)佐々木 清隆  
(ほか3名)

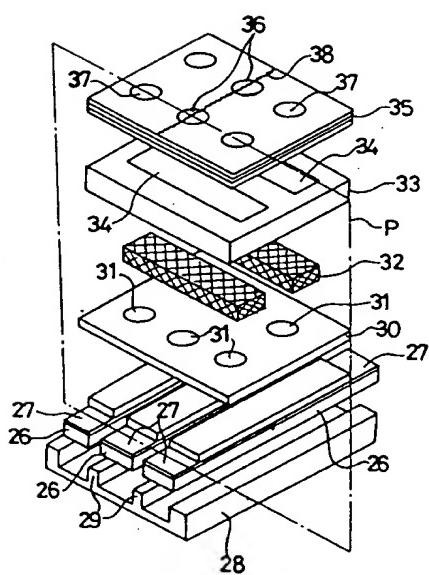
第 1 図



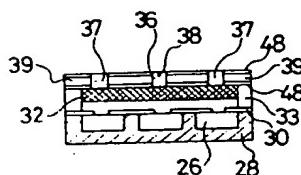
第 2 図



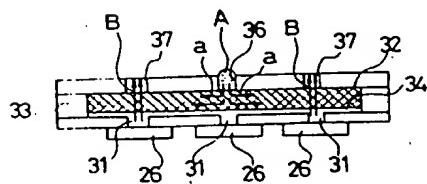
第 3 図



第 4 図

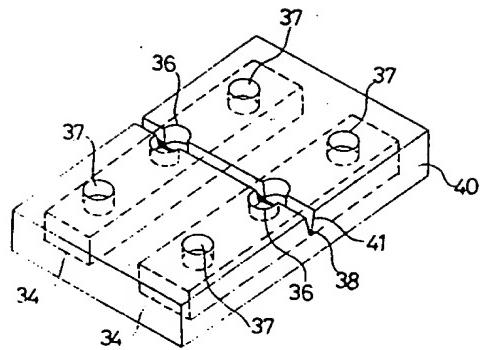


第 5 図



特開昭58-211648(26)

第 6 図



第 7 図

